

PAT-NO: JP404062554A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04062554 A  
TITLE: PHOTSENSITIVE COMPOSITION  
PUBN-DATE: February 27, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MIYAGAWA, MASASHI

MINAMI, TORU

OOHAYASHI, HIROHARU

NODA, MARIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

CANON INC

SANYO CHEM IND LTD

COUNTRY

N/A

N/A

APPL-NO: JP02172721

APPL-DATE: July 2, 1990

INT-CL (IPC): G03F007/004, C08F002/46 , G03F007/027 , G03F007/029

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the photosensitive composition hardenable in high sensitivity by cationic polymerization in spite of containing a colorant by incorporating a cationically polymerizable compound, a photopolymerization initiator, a condensed type azo pigment, and a sensitizer in the composition.

CONSTITUTION: The photosensitive composition polymerizable by the cationic polymerization contains the cationically polymerizable compound, an aromatic iodonium salt, the condensed type azo pigment, and the sensitizer. Said azo pigment is the one having a molecular weight of  $\geq 1000$  and

synthesized  
through the 2 steps of coupling and condensation and superior in  
coloring power  
and resistances to solvents, light, and heat, and rapidly hardened in  
the  
presence of oxygen in spite of containing the colorant by using said  
pigment  
especially as a red and yellow pigment, and reduces deterioration of  
sensitivity. The aromatic iodonium salt is allowed to release a  
Lewis acid by  
irradiation with ultraviolet rays to start the cationic  
polymerization, and the  
photopolymerization initiator is used in combination with various  
kinds of  
sensitizers.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1992-119494

DERWENT-WEEK: 199215

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photosensitive resin compsn. for ink, paint or  
sealant  
etc. - contains cationic polymerisable cpd.,  
photopolymerisation initiator, condensation-  
type azo  
pigment and sensitiser

PATENT-ASSIGNEE: CANON KK[CANO] , SANYO CHEM IND LTD[SANN]

PRIORITY-DATA: 1990JP-0172721 (July 2, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 04062554 A</u>	February 27, 1992	N/A
013 N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 04062554A	N/A	1990JP-0172721
July 2, 1990		

INT-CL (IPC): C08F002/46, G03F007/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04062554A

BASIC-ABSTRACT:

Resin compsn. is curable by cationic polymerisation and contains at least  
cationic polymerisable cpd., photopolymerisation initiator,  
condensation-type  
azo pigment and sensitiser.

Pref. content of condensation-type azo pigment in the compsn. is 1-30  
wt.%.  
Cationic polymerisable cpd. is epoxy cpd. having at least two oxirane  
rings in  
mol. structure or vinyl ether cpd. having at least two vinyl ether  
gps. in mol.  
structure.

USE/ADVANTAGE - The compsn. is useful for preparing photosensitive ink, paint, sealant, etc.. The compsn. has high sensitivity and reacts even in the presence of O. It can be cured using simple exposure device.

In an example, in pts. wt., 'Dainichi PI No. Red-221' (RTM: condensed diazo pigment) 15 and 'Elvasite 2041' (RTM: PMMA) 10 were dispersed in chloroethane 300 by sand mill. To the dispersion were added vinyl ether cpd. of formula (I) 100, diphenyliodonium hexafluoroarsenate 5 and diethylthioxantone 5 and dissolved, so that aimed photosensitive resin soln. was obt'd..

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PHOTSENSITISER RESIN COMPOSITION INK PAINT SEAL CONTAIN  
CATION

POLYMERISE COMPOUND PHOTOPOLYMERISE INITIATE CONDENSATION  
TYPE AZO  
PIGMENT SENSITIVE

DERWENT-CLASS: A12 A21 A89 G06 P84

CPI-CODES: A08-C01; A08-D01; A11-C02B; G02-A02; G02-A04A; G04-B02;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0157 0206 0211 0224 0231 0500 0535 1128 1212 1233 1282  
1601 2016

2020 2066 2068 2079 2093 2300 2301 2318 2507 2686 2792 2795 2812 3011

Multipunch Codes: 014 04- 074 077 08& 081 082 129 134 135 137 15& 18&  
199 226

231 294 316 332 336 341 347 353 355 398 42- 44& 473 48- 51- 546 609  
656 659 688

691 720 726 020 021 022 023 050 053 112 121 123 128 160 201 202 206  
206 207 209

230 230 231 250 268 279 279 281 301

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1992-055592

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1992-089292

## ⑫ 公開特許公報(A)

平4-62554

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

G 03 F 7/004  
C 08 F 2/46  
G 03 F 7/027  
7/029

識別記号

5 0 5  
MDH  
5 1 5

庁内整理番号

7124-2H  
8215-4J  
9019-2H  
9019-2H

⑬ 公開 平成4年(1992)2月27日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 感光性組成物

⑯ 特 願 平2-172721

⑰ 出 願 平2(1990)7月2日

⑱ 発 明 者 宮 川 昌 士 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
⑱ 発 明 者 南 融 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内  
⑱ 発 明 者 大 林 弘 晴 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内  
⑱ 発 明 者 野 田 真 理 子 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内  
⑲ 出 願 人 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
⑲ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1  
⑲ 代 理 人 弁理士 若 林 忠

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

感光性組成物

## 2. 特許請求の範囲

1. カチオン重合反応により硬化する感光性組成物であって、少なくとも組成物中にカチオン重合性化合物、光重合開始剤、縮合型アゾ顔料、および増感剤を含有することを特徴とする感光性組成物。

2. 縮合型アゾ顔料が1～30重量%含有される請求項1記載の感光性組成物。

3. カチオン重合性化合物が分子構造中にオキシラン環を二個以上有するエポキシ化合物である請求項1記載の感光性組成物。

4. カチオン重合性化合物が分子構造中にビニルエーテル基を二個以上有するビニルエーテル化合物である請求項1記載の感光性組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、感光性インク、感光性塗料、封止剤

等に利用される感光性組成物に関する。特に、酸素の存在下でも高速に硬化できるカチオン重合系感光性組成物に関する。

〔従来の技術〕

従来、感光性組成物としては、主としてアクリル基を分子構造中に有する化合物と光照射によりラジカルを発生する光重合開始剤とを主成分とするものが多く用いられている。

しかし、ラジカル重合反応は酸素が重合の阻害物となり、大気中での光硬化反応においては、重合速度が遅かったり、感光性組成物の樹脂塗膜表面に粘着性が残る等の問題があった。このため、露光装置が高価かつ大型化し、窒素中での露光等のためコストが高くなっていた。

また、硬化物の電気的特性が良好であり、封止剤の主成分として広く用いられているエポキシ樹脂は、ラジカル重合反応では硬化できないという問題があった。

エポキシ樹脂やビニルエーテル樹脂を光硬化させる方法として、芳香族オニウム化合物を重合開

始剤とした感光性組成物がゼネラルエレクトリック社より報告されている(特公昭50-151997号、同52-14278号)。

このようなカチオン重合反応による感光性組成物は酸素の反応阻害を受けないため、大気中においても簡便に硬化できるという利点を有する反面、分子構造中の窒素原子等を有する塩基性の強い分子とカチオンラジカルが反応すると重合が停止してしまう。このため窒素原子を分子構造中に有する化合物、特にUVインク、UV塗料、封止剤等に添加される着色剤を、前記感光性組成物に添加すると極めて大きな感度の低下をきたし、このことがカチオン重合系感光性組成物の普及を妨げる大きな理由の一つとなっていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、カチオン重合反応により硬化する感光性組成物において、着色剤を含有するにもかかわらず高い感度で硬化する感光性組成物を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

ニルエーテル基を2つ以上有するビニルエーテル化合物が特に望ましい。

エポキシ化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂、エポキシ化ポリブタジエン等が挙げられる。

例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、油化シェルエポキシ社製のエピコート828、834、836、1001、1004、1007、ダウケミカル社製のDER 331、332、661、664、667、チバガイギー社製のアラルダイト260、280、6071、6084、6097等が挙げられる。

ノボラック型エポキシ樹脂としては、油化シェルエポキシ社製のエピコート152、154、チバガイギー社製のアラルダイトEPN1138、EPN1139、ECN1235、ECN1273、ECN1280、ECN1290、ダウケミカル社製のDEN431、DEN438等が挙げられる。

脂環型エポキシ樹脂としては、チバガイギー社製のCY175、CY177、CY179、CY184、CY192、エポキシ化ポリブタジエンとしては、日本曹達社製の

本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明は、カチオン重合反応により硬化する感光性組成物であって、少なくとも組成物中にカチオン重合性化合物、芳香族ヨードニウム塩、縮合型アゾ顔料、および増感剤を含有することを特徴とする感光性組成物である。

本発明は、特に赤色及び黄色系顔料として縮合型アゾ顔料を用いたことにより、着色剤を有しているにもかかわらず、酸素存在下で速やかに硬化し、感度の低下が特異的に低減された感光性組成物である。

本発明において、着色剤として使用される縮合型アゾ顔料は、カップリングと縮合の2工程を経て合成される分子量1000以上の顔料であり、着色力が大きく、耐溶剤性、耐光性、耐熱性に優れるものである。

本発明において使用されるカチオン重合性化合物としては、1分子中にオキシラン環を2つ以上有するエポキシ化合物、あるいは、1分子中にビ

EPB12B、EPB27等が挙げられる。

ビニルエーテル化合物としては、エチレングリコールジビニルエーテル、2-クロルエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-クロルブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、および芳香族多価アルコールから合成されるビニルエーテル化合物が挙げられる。

芳香族多価アルコールとしては、クレゾール、ハイドロキノン、1,2,4-トリヒドロキシベンゼン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン、1,4-ジヒドロキシ-2-tert-ブチルベンゼン、1,4-ジヒドロキシ-2,5-ジ-tert-ブチルベンゼン、ビスフェノールA、ビスフェノールS等が挙げられる。

本発明において光重合開始剤としては、一般に公知の、光によってラジカルを発生する化合物は全て使用可能である。例えば、芳香族ヨードニウム塩、カルボニル系化合物(ベンゾインメチルエーテルなどのベンゾイン系化合物、アニシル、ベンジルジメチルケタールなどのベンジル系化合

物、アントラキノ、カンファーキノなどのキノ系化合物、2-クロルチオキサントンなどのチオキサントン系化合物など。)、アゾ系化合物(アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系化合物、フェニルジアゾニウム塩などのジアゾニウム化合物など。)、有機イオウ系化合物(テトラメチルチウラムモノサルファイドなどのスルフィド系化合物など。)、ハロゲン化合物(臭化銀などのハロゲン化銀化合物、キノリンスルホニルクロライドなどのハロゲン系化合物など。)、有機金属化合物(フェロセンなど。)、金属カルボニル化合物(マンガンカルボニル化合物など。)、感光色素類(エオシン、リボフラビン、シアニン色素など)などが挙げられ、中でも芳香族ヨードニウム塩が好ましい。

本発明において光重合開始剤として使用される芳香族ヨードニウム塩は、紫外線の照射によりルイス酸を放出し、カチオン重合を開始させるものであり、その製造方法については文献(J. Am. Chem. Soc., 75, 2705または同81, 342)等に記載

ルオロボレート、ジ-(4-ジフェニル)-ヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート、ジ-(3-メトキシフェニル)-ヨードニウムヘキサフルオロアルセナート、フェニル-ナフチル-ヨードニウムテトラフルオロボレート、フェニル-4-フルオロフェニル-ヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート、フェニル-(3,5-ジイソプロピルフェニル)-ヨードニウムペンタフルオロスタネート等が挙げられる。

上記光重合開始剤は、各種の増感剤と併用して使用される。例えばアミン類(トリエタノールアミンなどの脂肪族アミン、エチル-p-ジメチルアミノベンゾエートなどの芳香族アミン、ピペラジンなどの環状アミンなど)、尿素類(ジフェニル尿素など)、イオウ化合物(ナトリウムジエチルジチオホスフェートなど)、ニトリル類(ジメチルアミノベンズニトリルなど)、リン化合物(トリ-n-ブチルホスフィンなど)、塩素系化合物(ヘキサクロルエタンなど)、色素類(シアニン色素、ローズベンガルなど)などが目的に応じて

されている。

該芳香族ヨードニウム塩は、一般式



( $R^1$ 、 $R^2$ はそれぞれフェニル基、ナフチル基、アルキル基、あるいは、フェニル基、フェノキシル基、ハロゲン、ニトロ基、アルキル基、アルコキシル基にて置換されたフェニル基を示し、 $M$ はB, P, As, Sb, Sn, Bi, Feから選ばれる原子を、 $Q$ はフッ素もしくは塩素原子、 $n$ は $M$ の原子価よりも1だけ大きい数を示す。)で表わされる。具体的には、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロフォスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセナート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ-(p-トリル)-ヨードニウムヘキサフルオロアルセナート、ジ-(4-ニトロフェニル)-ヨードニウムペンタフルオロスタネート、ジ-(4-tert-ブチルフェニル)-ヨードニウムヘキサフルオロスタビエート、ジ-2-ナフチル-ヨードニウムテトラフ

使用できる。

縮合型アゾ顔料は、アゾカップリングした後、縮合反応により高分子量化した高級顔料であり、例えば、PI No. Red-242, Red-214, Red-221, Orange-61等が挙げられる。

また本発明においては、顔料、光重合開始剤および増感剤の分散性を高めるためバインダーを添加してもよい。好ましいバインダーとしては、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、酸化ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリスチレン等の高分子化合物である。

更にこの他に、充填剤、強化材、難燃剤、帯電防止剤、可塑剤等を混入しても差し支えない。

本発明の感光性組成物に含有される縮合型アゾ顔料の添加量は1~30重量%の範囲であることが好ましい。1重量%未満では所望の着色が得られず、また顔料の添加量の増加とともに感度は低下するが、30重量%を超えると感度および塗膜の物性等が著しく低下する。

また、芳香族ヨードニウム塩および増感剤の添

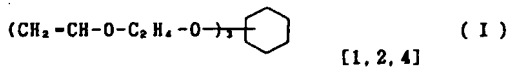
加量としては0.1～30重量%が好ましい。一般的に添加量を増加すると感度は高くなるが、ある程度添加すると感度は飽和する。

#### 〔実施例〕

以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例 1

縮合ジスアゾ顔料 (PI No. Red-221、大日精化工業社製) 15部、バインダーとしてポリメチルメタクリレート (エルバサイト2041、デュボン社製) 10部を300部のジクロルメタンによりサンドミルで分散し、この分散液に下記構造式 (I) で示されるビニルエーテル化合物100部、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセナート5部、増感剤としてジエチルチオキサントン (日本化薬製) 5部を溶解して感光性樹脂液を調製した。



構造式 (I) の合成は、ハイドロキノン100部

と2-クロルエチルビニルエーテル300部をジメチルホルムアミド500部に溶解して50℃にて8時間反応させ、次に反応液を水100部にて2回洗浄し、余剰の2-クロルエチルビニルエーテルを真空中60℃にて除去することにより得られる。

次に、前記樹脂液をバーコーターを用いてアルミ板上に10 $\mu$ m厚に塗布し、紫外線照射を行ない硬化速度を測定した。紫外線照射は石英製低圧水銀灯 (入力20W、ウシオ電機社製) を用いた。結果を第1表に示す。尚、感度は皮膜表面の粘着性がなくなるまでの光照射時間で表わした。

#### 比較例 1～7

比較として、第1表に示す顔料について同様の操作により感度を測定した。結果を第1表に示す。

第1表から分るように、縮合ジスアゾ顔料に関しては、着色剤を添加しない系の感度の1/2であるが、その他の着色剤に関しては1/5～1/20にまで大幅に感度が低下している。

#### 実施例 2

エポキシノボラック樹脂 (ダウケミカル社製 DEN431) 100部、ジクロルメタン300部、縮合ジスアゾ顔料 (PI No. Red-214 スミトンファーストレッドB、住友化学工業社製) 20部をサンドミルで分散し、これにジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセナート10部、2-クロルチオキサントン (東京化成社製) 10部を添加して、実施例1と同様にして感度を求めた。結果を第2表に示す。比較例 8、9

顔料を第2表に示す顔料に変えて実施例2同様に感度を測定した。結果を第2表に示す。

エポキシ樹脂からなる感光性組成物においても、縮合ジスアゾ顔料による感度低下は、他の顔料に比べて極めて小さいことが分る。

第 1 表

照射時間	顔 料	照 射 時 間
実施例 1	Pigment No. Red 221 (大日精化社製)	200msec
比較例 1	CI 15850 Pig Red 57 (大日精化社製)	1100
比較例 2	CI 73915 Pig Red 122 (大日本インキ)	1500
比較例 3	CI 15850:1 Pig Red-57-1 (大日本インキ)	950
比較例 4	CI 74160 Pig Blue 15 (大日精化社製)	850
比較例 5	CI 74250 Pig Blue 15 (大日精化社製)	400
比較例 6	CI 21100 Pig Yellow-13 (大日本インキ)	1000
比較例 7	CI 11781 Pig Yellow-154 (大日本インキ)	850
	な し	80



## 〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明によれば、酸素存在下でも高感度で反応する感光性組成物を提供でき、簡便な露光装置により硬化させることが可能である。また本発明によりカチオン重合系感光性組成物感度の大きな低下なしに着色できるようになった。

特許出願人 キヤノン株式会社

三洋化成工業株式会社

代理人 弁理士 若林 忠

表 2 第 2 表

実施例	顔 料	照射時間
実施例 2	Pig 242 (住友化学社製)	58 sec
比較例 8	CI 21100 CI Pig Yellow-13 (大日本インキ)	5 min
比較例 9	CI 12475 CI Pig Red 170 (住友化学社製)	8 min
	な し	40 sec